

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-155902
(43)Date of publication of application : 28.05.1992

(51)Int.Cl.

H01F 1/053
C22C 1/04
C22C 33/02
C22C 38/00

(21)Application number : 02-281555
(22)Date of filing : 19.10.1990

(71)Applicant : TDK CORP
(72)Inventor : NAKAGAWA JUN

(54) PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize an R-Fe-B permanent magnet which has a remarkably large coercive force and residual magnetic flux density and a great mechanical strength by maldistributing Dy and Tb near the grain boundary at the specified ratio and by holding the oxygen content down within the specified range.

CONSTITUTION: The main ingredients of this magnet are R (R is one or more kinds of rare earth metal elements containing Y), T (T is Fe, Fe or/and Co) and B. The relation among the Tb content TbC and Dy content DyC, in the central part of a crystal grain and the Tb content TbB and Dy content DyB near the grain boundary of the crystal grain is shown by $(TbB+DyB)-(TbC+DyC) \geq 0.2(\%)$. The oxygen content is 5000ppm or lower. The values of TbC and DyC and the values of TbB and DyB are found by cutting the magnet, polishing the cutting plane and then measuring the content of each element in the central part of the crystal grain and near the grain boundary inside the crystal grain about a square region of the side length 10 μ m or above in the cutting plane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-155902

⑬ 公開 平成4年(1992)5月28日

⑭ Int. Cl.⁵

H 01 F 1/053
C 22 C 1/04
33/02
38/00

識別記号

庁内整理番号

303

F
H
D

7619-4K
7619-4K
7047-4K
7371-5E

H 01 F 1/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑮ 発明の名称 永久磁石およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-281555

⑰ 出 願 平2(1990)10月19日

⑱ 発 明 者 中 川 準

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株
式会社内

⑲ 出 願 人 ティーディーケイ株式
会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) R (Rは、Yを含む希土類金属元素の1種以上である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである) およびBを主成分とする永久磁石であって、

結晶粒中央部におけるTb含有量Tb_cおよびDy含有量Dy_cと、結晶粒の結晶粒界近傍におけるTb含有量Tb_aおよびDy含有量Dy_aとの関係が

$$(Tb_a + Dy_a) - (Tb_c + Dy_c) \geq 0.2 (\%)$$

であり(ただし、Tb_c、Dy_c、Tb_aおよびDy_aは原子百分率で表わされる)、かつ、酸素含有量が5000ppm以下であることを特徴とする永久磁石。

(2) R: 12.5~15原子%および

B: 5~8原子%

を含有する請求項1に記載の永久磁石。

(3) 保磁力 iH_c をX kOeとし、残留磁束密度B_rをY kGとしたとき、

$$Y \geq -0.1X + 14.2$$

である請求項2に記載の永久磁石。

(4) 請求項1ないし3のいずれかに記載の永久磁石を製造する方法であって、

Rf (Rfは、希土類金属元素の1種以上であり、少なくともNdおよび/またはPrを含む)、TおよびBを主成分とする基本組成合金粉末と、Ra (Raは、希土類金属元素の1種以上であり、少なくともDyおよび/またはTbを含む) 金属および/またはRa化合物を主成分とする添加粉末との混合物を、成形、焼結する工程を有することを特徴とする永久磁石の製造方法。

(5) 前記添加粉末がRa二水素化合物および/またはRa金属を主成分とする請求項4に記載

の永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、R (Rは、Yを含む希土類金属元素の1種以上である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである) およびBを含むR-Fe-B系の焼結永久磁石と、その製造方法とに関する。

<従来の技術>

高性能を有する希土類金属磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積32 MGOeのものが量産されている。

しかし、このものは、Sm、Coの原料価格が高いという欠点を有する。希土類金属元素の中では原子量の小さい元素、例えば、CeやPr、Ndは、Smよりも豊富にあり価格が安い。また、FeはCoに比べ安価である。

Pr)、Fe、B相だけでは高保磁力が得られない。

一方、NdやPrの一部をDyやTb等の重希土類金属元素で置換すると、異方性磁界 H_A の大きい(Dy、Tb)、Fe、B相が出現する。異方性磁界 H_A が大きいと磁化反転しにくいので、重希土類金属元素の添加により保磁力が向上する。

しかし、(Dy、Tb)、Fe、B相は飽和磁束密度が低いため、重希土類金属元素の添加量を増加させるにつれて残留磁束密度が低下してしまう。

従って、高残留磁束密度と高保磁力とを両立させることは困難であった。

このような事情から、R-Fe-B系合金粉末に重希土類金属元素酸化物の粉末を混合して焼結することにより、高保磁力を得る方法が提案されている(特開昭61-253805号公報)。なお、酸化物粉末を添加して焼結する提案は、Appl. Phys. Lett. 48(8), 24 February

そこで、近年Nd-Fe-B磁石等のR-Fe-B系磁石が開発され、特開昭59-46008号公報には焼結磁石が開示されている。

焼結法による磁石では、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセス(溶解-鑄造-インゴット粗粉碎-微粉碎-プレス-焼結-磁石)を適用でき、また、高い磁気特性を得ることも容易である。

R-Fe-B系磁石を焼結法により製造する場合、通常、製造される磁石と同一組成のR-Fe-B系合金の原料粉末を成形し、焼結する。

R-Fe-B系磁石の特性は、R組成にほぼ依存する。すなわち、Rの種類やRの含有量により、残留磁束密度、保磁力等の磁石特性が決定される。

例えば、Rの主成分がNdやPr等の軽希土類金属元素である場合、高飽和磁化の(Nd、Pr)、Fe、B相が主体となるため、高い残留磁束密度が得られる。しかし、(Nd、

1986, 548-550) においてもなされている。

しかし、特開昭61-253805号公報に記載されているR-Fe-B系永久磁石では、保磁力 iH_c がDy酸化物添加により無添加時の9.3 kOeから21.2 kOeまで向上しているが、残留磁束密度 B_r は無添加時の12.3 kGから10.7 kGまで低下してしまっている。

このような B_r の低下は、Dy酸化物中の酸素がNdを酸化して磁石内に非磁性相を形成して残存するからであると考えられる。Dy酸化物の添加量を増すほど iH_c は向上するが、 B_r は逆に低下してしまう。

このような問題の他、R-Fe-B系磁石において高い磁気特性を得るためにはR、Fe、B構造の主相の比率を増加させる必要があり、このためには結晶粒界中の希土類リッチ相の比率を低下させることが有効であるが、粒界中の希土類リッチ相の比率を低下させると粒界付近の強度が低下するため、磁石の機

機械的強度が低下してしまうという問題があり、磁気特性の向上と機械的強度の向上を両立させることは困難であった。

< 発明が解決しようとする課題 >

本発明はこのような事情からなされたものであり、保磁力および残留磁束密度が共に著しく高く、しかも機械的強度の高い R-Fe-B 系永久磁石およびその製造方法を提供することを目的とする。

< 課題を解決するための手段 >

このような目的は、下記 (1) ~ (5) の本発明により達成される。

(1) R (R は、Y を含む希土類金属元素の 1 種以上である)、T (T は、Fe、または Fe および Co である) および B を主成分とする永久磁石であって、

結晶粒中央部における Tb 含有量 Tb_c および Dy 含有量 Dy_c と、結晶粒の結晶粒界近傍

以上であり、少なくとも Dy および / または Tb を含む) 金属および / または Ra 化合物を主成分とする添加粉末との混合物を、成形、焼結する工程を有することの特徴とする永久磁石の製造方法。

(5) 前記添加粉末が Ra 二水素化物および / または Ra 金属を主成分とする上記 (4) に記載の永久磁石の製造方法。

< 作用 >

本発明の永久磁石は、R、T および B を主成分とする。そして、結晶粒中央部における Tb 含有量 Tb_c および Dy 含有量 Dy_c と、結晶粒の結晶粒界近傍における Tb 含有量 Tb_b および Dy 含有量 Dy_b との関係が $(Tb_b + Dy_b) - (Tb_c + Dy_c) \geq 0.2 (\%)$ であり、かつ、酸素含有量が 5000 ppm 以下である。なお、 Tb_c 、 Dy_c 、 Tb_b および Dy_b は、原子百分率で表わされる値である。

における Tb 含有量 Tb_b および Dy 含有量 Dy_b との関係が

$$(Tb_b + Dy_b) - (Tb_c + Dy_c) \geq 0.2 (\%)$$

であり (ただし、 Tb_c 、 Dy_c 、 Tb_b および Dy_b は原子百分率で表わされる)、かつ、酸素含有量が 5000 ppm 以下であることを特徴とする永久磁石。

(2) R : 12.5 ~ 15 原子% および

B : 5 ~ 8 原子%

を含有する上記 (1) に記載の永久磁石。

(3) 保磁力 iH_c を X kOe とし、残留磁束密度 B_r を Y kG としたとき、

$$Y \geq -0.1X + 14.2$$

である上記 (2) に記載の永久磁石。

(4) 上記 (1) ないし (3) のいずれかに記載の永久磁石を製造する方法であって、

Rf (Rf は、希土類金属元素の 1 種以上であり、少なくとも Nd および / または Pr を含む)、T および B を主成分とする基本組成合金粉末と、Ra (Ra は、希土類金属元素の 1 種

Tb および Dy をこのように偏在させ、かつ磁石中の酸素含有量を上記範囲内に抑えて、

R : 12.5 ~ 15 原子% および

B : 5 ~ 8 原子%

を含む組成とすることにより、保磁力 iH_c を X kOe とし、残留磁束密度 B_r を Y kG としたとき、

$$Y \geq -0.1X + 14.2$$

を満足する磁気特性の高い磁石が得られる。

より詳細には、 iH_c として 10 kOe 以上、特に 12 kOe 以上の値が得られ、かつ、 B_r として 12.8 kG 以上、特に 13.6 kG 以上の値が得られる。なお、通常、

$$Y \leq -0.1X + 16$$

程度である。

Tb および Dy を上記のような偏在状態とするための製造方法は特に限定されないが、本発明では Rf (Rf は、希土類金属元素の 1 種以上であり、少なくとも Nd および / または Pr を含む)、T および B を主成分とする基本組成

合金粉末と、Ra (Ra は、希土類金属元素の1種以上であり、少なくともDyおよび/またはTbを含む) 金属および/またはRa化合物を主成分とする添加粉末との混合物を、成形、焼結して永久磁石を作製することが好ましい。

なお、Ra化合物とは、Ra水素化物、Ra酸化物、Ra炭化物、Ra窒化物、Raハロゲン化合物等から選択される1種以上である。

このような製造方法により、上記したようなDy、Tbの偏在状態が容易に得られ、しかも高い生産性が実現する。

添加粉末にRa水素化物を用いる場合、Ra水素化物は、焼結の際に水素がとんでRa金属となる。また、Ra酸化物を用いる場合、Dy酸化物やTb酸化物は焼結の際に還元されて金属状態となる。他のRa化合物も、焼結の際には金属化する傾向にある。

そして、添加粉末中のRa金属は焼結時に液相化し、焼結後の磁石中において主として結晶粒の結晶粒界近傍に存在することになる。

粉末に起因する酸素量の増加がないため、磁石の酸素含有量を5000ppm以下に抑えることは極めて容易である。また、Ra水素化物および/またはRa金属を用いれば、酸素等の他の不純物が増加することもない。

また、Ra水素化物および/またはRa金属を用いると、酸素等の不純物の含有量増加を考慮することなくDyやTbの添加量を決定できるため、所望の量のDyやTbを添加でき、極めて磁気特性の高い磁石を製造することができる。

また、Ra水素化物の水素は焼結後に磁石中に残留しないので、Ra水素化物添加による特性劣化は生じない。

さらに、希土類金属は水素化することにより粉砕および微粒子化しやすくなり、また、耐酸化性が著しく向上するため、取り扱いが容易である。そして、微粒子状態で基本組成合金粉末と混合できるので分散性がよくなり、上記のような偏在状態を正確かつ容易につくりだすこ

このため、結晶粒界近傍では、異方性磁界 H_a が大きく磁化反転しにくい

(Dy、Tb)、Fe-B相が主体となる。

そして、磁化の反転は結晶粒界付近から進行するので、DyやTbを結晶粒界近傍に偏在させることにより高保磁力が得られる。

一方、主相である結晶粒の中央部付近では高飽和磁化の(Nd、Pr)、Fe-B相が主体となるため、高い残留磁束密度が得られる。

そして、本発明では、(Tb_a + Dy_a)と(Tb_c + Dy_c)とが上記関係となるようにTbやDyを偏在させることにより、極めて高い保磁力と極めて高い残留磁束密度とが得られる。

また、磁石の酸素含有量を5000ppm以下とすることは、主として基本組成合金粉末の酸素含有量、添加粉末の酸素含有量および製造工程における酸素混入量を厳密に制御することにより達成できるが、添加粉末の主成分をRa水素化物および/またはRa金属とすれば、添加

とができる。

さらにまた、Ra酸化物では基本組成合金粉末中の希土類金属との間で酸化還元反応が行なわれることにより還元されて結晶粒界近傍に入ると考えられるが、このような酸化還元反応が完全には行なわれないことがあるので、添加した酸化物中のRaを全て利用できるとは限らず、添加したRa量に応じた特性が得られない恐れがある。しかし、Ra金属やRa水素化物を添加した場合、添加した全量が有効に利用されるため、設計通りの特性が得られる。

また、本発明の永久磁石は、NdやPrよりも強度の高いDyやTbの濃度が粒界付近において高く、また、酸素含有量が少ないので酸化している希土類金属が少なくなり、機械的強度が高い。しかも、DyやTbを偏在させることにより磁気特性を高めることができるので、機械的強度を重視して粒界の希土類リッチ相の比率を高めた設計とした場合でも、従来以上の磁気特性が得られる。

< 具体的構成 >

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の永久磁石は、R (Rは、Yを含む希土類金属元素の1種以上である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである) およびBを主成分とする。

そして、結晶粒中央部におけるTb含有量 Tb_c およびDy含有量 Dy_c と、結晶粒の結晶粒界近傍におけるTb含有量 Tb_s およびDy含有量 Dy_s との関係が

$(Tb_s + Dy_s) - (Tb_c + Dy_c) \geq 0.2 (\%)$ であり、かつ、酸素含有量が5000ppm以下である。

なお、 Tb_c 、 Dy_c 、 Tb_s および Dy_s は、原子百分率で表わされる値である。

また、 Tb_c および Dy_c と、 Tb_s および Dy_s とは、下記のようにして測定する。

磁石を切断して切断面を研磨し、この切断面において一辺が少なくとも100 μ m以上の方角

$(Tb_s + Dy_s) - (Tb_c + Dy_c)$ が前記範囲未満となると、高保磁力と高残留磁束密度とを同時に実現することができなくなる。

なお、 $(Tb_s + Dy_s) - (Tb_c + Dy_c)$ は0.4%以上、特に0.6%以上であると、より高い磁気特性が得られる。

また、 $(Tb_s + Dy_s) - (Tb_c + Dy_c)$ の上限に特に制限はないが、通常、6%程度である。

また、 $Tb_c + Dy_c$ は0~8%、 $Tb_s + Dy_s$ は0.2~11.8%であることが好ましい。 Dy と Tb の比率は任意である。

Tb や Dy は結晶粒内において上記のように偏在しているが、希土類金属元素全体としては殆ど偏在しておらず、結晶粒内においてほぼ一定の割合で分布している。

本発明の永久磁石の結晶粒径は、通常、0.5~30 μ m程度、特に1~20 μ m程度である。

本発明はR、TおよびBを含有するR-Fe

領域について、結晶粒中央部における各元素の含有量と、結晶粒内の結晶粒界近傍における各元素の含有量とを測定する。

本発明では、結晶粒界から平均結晶粒径の1/20の距離までの環状領域を、結晶粒の結晶粒界近傍とする。また、結晶粒界から平均結晶粒径の1/5の距離までの環状領域を除いた領域、すなわち、この環状領域より内側を結晶粒中央部とする。

元素含有量の分析は、電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) 等により行なえばよい。

元素含有量の測定は、前記方形領域内における最も粒径の大きな結晶粒から順に行ない、測定した結晶粒の合計面積が前記領域内の結晶粒の合計面積の50%を超えた時点で終了させる。磁石断面に現われる結晶粒の全てについて測定を行なわないのは、断面に現われる結晶粒のうち粒径の小さなものは、中央部が露出されていない結晶粒だからである。

-B系永久磁石であれば特に制限なく適用することができるが、良好な磁気特性を得るためには、

R: 12.5~15原子%および

B: 5~8原子%

を含み、残部が実質的にTである組成とすることが好ましい。このような組成により、 iH_c をXkOeとし、BrをYkGとしたとき、

$$Y \geq -0.1X + 14.2$$

である永久磁石が得られる。

また、

R: 12.5~14原子%および

B: 5~7原子%

を含み、残部が実質的にTであって、酸素含有量が4000ppm以下である組成とすることにより、

$$Y \geq -0.1X + 14.6$$

である永久磁石が得られる。

さらに、

R: 12.5 ~ 13.5 原子% および

B: 5 ~ 6.5 原子%

を含み、残部が実質的にTであって、酸素含有量が3500 ppm以下である組成とすることにより、

$Y \geq -0.1X + 14.8$

である永久磁石が得られる。

なお、酸素含有量の下限は特にないが、原料合金に含まれる酸素や製造工程で混入する酸素として、少なくとも1000 ppm以上、通常、2000 ppm以上の酸素が含有される。

本発明の永久磁石に含有される希土類金属元素Rとしては、Nd、Pr、Ho、Tb、Dyのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Sm、Ce、Gd、Er、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち1種以上を含むものが好ましい。

Rについて詳述すると、NdとPrの合計がR全体の80原子%以上、特に85 ~ 98原子

上記範囲を超えるとBリッチな非磁性相が多くなるため、Brが低下する。

なお、永久磁石中には、R、TおよびBの他、不可避的不純物としてNi、Si、Cu、Ca等が全体の2重量%以下含有されていてもよい。

さらに、Bの一部を、P、S、Nのうちの1種以上で置換することにより、生産性の向上および低コスト化が実現できる。この場合、置換量は全体の0.4重量%以下であることが好ましい。

また、iHcの向上、生産性の向上、低コスト化のために、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Ga、Sn、Zr、Ni、Si、Hf等の1種以上を添加してもよい。この場合、添加量は総計で5重量%以下とすることが好ましい。

本発明の永久磁石を製造する方法としては、 $(Tb_a + Dy_a) - (Tb_c + Dy_c)$ が前記範囲とでき、かつ酸素含有量を前記範囲に抑

%であることが好ましい。また、DyとTbの合計がR全体の1 ~ 20原子%、特に2 ~ 15原子%であることが好ましい。Rの組成をこのような範囲とすることにより、さらに高い保磁力および残留磁束密度が得られる。なお、NdとPrの比率およびDyとTbの比率は任意である。

Rの含有量が上記範囲未満では、焼結後の結晶構造が立方晶組織となるため、高い保磁力iHcが得られにくい。

Rの含有量が上記範囲を超えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度Brが低下する。

なお、Tの一部をCoとすることにより、磁気特性を損うことなく温度特性を改善することができる。ただし、CoがTの50%を超えると磁気特性が劣化するため、CoはTの50%以下とすることが好ましい。

Bの含有量が上記範囲未満であると焼結後に菱面体組織となるためiHcが不十分であり、

えることのできる方法であれば特に制限はないが、このような元素分布および酸素含有量が容易に得られ、しかも生産性が極めて高いことから、下記の本発明の製造方法を用いることが好ましい。

本発明の製造方法では、Rf (Rfは、希土類金属元素の1種以上であり、少なくともNdおよび/またはPrを含む)、TおよびBを主成分とする基本組成合金粉末と、Ra (Raは、希土類金属元素の1種以上であり、少なくともDyおよび/またはTbを含む) 金属および/またはRa化合物を主成分とする添加粉末との混合物を、成形、焼結することにより永久磁石を製造する。なお、Ra化合物に特に制限はないが、Ra水素化物、Ra酸化物、Ra炭化物、Ra窒化物およびRaハロゲン化物から選択される1種以上を用いることが好ましい。

このような方法を用い、基本組成合金粉末に含有される希土類金属元素Rfの組成と添加粉

末に含有される希土類金属元素Raの組成とを適宜選択することにより、(Tb + Dy)と(Tb + Dy)とを上記関係とすることができる。

基本組成合金粉末は、希土類金属元素として少なくともNdおよび/またはPrを含む。

基本組成合金粉末の組成は、添加粉末と混合したときに目的とする磁石組成が得られるように決定すればよいが、本発明ではNdとPrの合計がRfの90原子%以上である基本組成合金粉末を用いることが好ましい。NdとPrの合計がRfの90原子%未満であると、高い残留磁束密度を得ることが困難となる。

なお、焼結後の磁石組成を上記したような範囲とするためには、

R: 10~14原子%および

B: 5~8原子%、

特に、

R: 10~13原子%および

B: 5~7原子%

び/またはRa金属を主成分として含有することが好ましい。

すなわち、成形工程までの酸素遮断を厳密に行なったとしても、基本組成合金粉末には前述したように通常2000ppm程度以上の酸素が含まれているため、Raを酸化物として添加する場合、酸素含有量が前記範囲を超えないようにするためDyやTbを十分に添加することができない。

添加粉末中のRa水素化合物とRa金属との合計含有量は、50重量%以上、特に80重量%以上であることが好ましく、最も好ましくは100重量%である。Ra水素化合物とRa金属の合計含有量が前記範囲未満であると、添加粉末による不純物増大が著しくなり、特に添加粉末がRa酸化物を含む場合、基本組成合金粉末の製造工程や、成形、焼結工程等における酸素遮断を極めて厳密に行なう必要が生じてコスト高を招き、生産性も低下する。

また、前述したように、Ra水素化合物やRa

を含有する基本組成粉末合金を用いることが好ましい。

基本組成合金粉末と混合される添加粉末は、希土類金属元素として少なくともDyおよび/またはTbを含む。

添加粉末に含有される希土類金属元素Raは、TbとDyを合計で20原子%以上、特に50原子%以上含むことが好ましい。TbとDyの合計がRaの20原子%未満であると、高残留磁束密度と高保磁力との両方を得ることが困難となる。

なお、TbとDy以外に添加粉末に含まれてもよい希土類金属元素としては、例えば、Ho、Pr、Nd等が挙げられる。これらの希土類金属元素は焼結性を改善する作用を示し、しかもこれらの元素の含有による保磁力の低下は小さい。

添加粉末は、Ra金属および/またはRa化合物を主成分として含有するが、酸素等の不純物含有量を抑えるためには、Ra水素化合物およ

金属を用いると、Ra酸化物と異なり添加した全量が有効に利用されるため、添加したRa量に応じた特性の磁石が得られる。

ただし、酸素や炭素は結晶粒成長を抑制する作用を有し、基本組成合金粉末の組成によっては酸素や炭素が一定量含有されることが好ましい場合があるため、添加粉末中にRa酸化物やRa炭化物を含有させることにより酸素や炭素の含有量を調整してもよい。Ra化合物のかたちで酸素や炭素を添加すれば、添加量を正確に制御することができる。

なお、Ra水素化合物は、前述したように金属状態のRaに比べ粉末化が容易であり、また、耐酸化性が高い。従って、添加粉末はRa水素化合物を主成分とすることが好ましく、実質的にRa水素化合物だけから構成されることがより好ましい。

希土類金属元素の水素化合物の組成、構造等は、例えば「A. Pebler and W. E. Wallace

"Crystal Structures of some Lanthanide

Hydrides", J. Phys. Chem. 66(1962), p. 148」に記載されており、本発明において用いるRa水素化物はこれらから適宜選択すればよいが、特に二水素化物を主体とするものを用いることが好ましい。

Ra水素化物の製造方法に特に制限はないが、Ra金属のインゴットやその粉末を水素雰囲気中で加熱することにより、容易に水素化物を得ることができる。このときの条件にも特に制限はないが、通常、圧力は0.1～2.0気圧程度、温度は100～800℃程度とすることが好ましい。

基本組成合金粉末を構成する粒子の平均粒径および添加粉末を構成する粒子の平均粒径は、通常、0.2～20 μ m、特に1～10 μ m程度であることが好ましい。粒径が前記範囲未満の粒子は活性であるため酸化による発火の危険があり、粒径が前記範囲を超えると高い保磁力が得られない。

基本組成合金粉末は、調造されたインゴット

ことが好ましい。

基本組成合金粉末と添加粉末とを混合後、成形する。

成形は磁場中にて行なわれることが好ましい。この場合、磁場強度は10kOe以上、成形圧力は1～5t/cm²程度であることが好ましい。

なお、粉碎、混合および成形の各工程は、Arガス、N₂ガス等の非酸化性ガス雰囲気中にて行なわれることが好ましい。

成形後、1000～1200℃で0.5～24時間焼結し、急冷する。なお、焼結雰囲気は、真空またはArガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

この後、好ましくは不活性ガス雰囲気中で、500～900℃にて1～5時間時効処理を行なう。

なお、本発明の永久磁石を製造する方法としては、上記したような本発明方法に限らず、例えば、上記方法において用いた基本組成合金粉

を粒径100 μ m程度に粗粉碎し、次いで、前記範囲の粒径にまで微粉碎して製造される。

添加粉末は、水素化物を用いる場合、インゴット、粗粉碎粉あるいは微粉碎粉を前述した方法により水素化し、最終的に微粉碎粉として基本組成合金粉末と混合する。また、添加粉末としてRa金属を用いる場合は、微粉碎しにくいため、アトマイズ法等により粒子化して基本組成合金粉末と混合する。

なお、粗粉碎はスタンプミル等により、また、微粉碎はジェットミル等により行なえばよい。

また、それぞれの微粉碎粉を混合する方法の他、それぞれの粗粉碎粉を混合し、混合物を微粉碎する方法を用いてもよい。

基本組成合金粉末と添加粉末との混合比率に特に制限はないが、添加量が少なすぎると添加効果が小さく、また、多すぎるとBrが低下するため、基本組成合金粉末に対し添加粉末は10重量%以下、特に0.5～5重量%とする

末のような粉末、すなわちTbやDyの含有量が少なくR、Fe、B相を主体とする粉末を構成する粒子の表面に、TbやDy、あるいはこれらの合金の薄膜を蒸着法等により形成し、この粉末を成形、焼結する方法を用いることもできる。

また、例えば、上記した基本組成合金粉末の成形体を焼結する際に、TbやDyを気体や液体で供給してもよい。気体で供給する場合、TbやDyの蒸気中において焼結すればよく、液体で供給する場合は、成形体上にTbやDyを含むチップを載置して焼結すれば、チップが溶融して成形体にしみ込む。

<実施例>

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

下記表1に示される永久磁石サンプルを、以下に示す方法により作製した。

まず、基本組成合金粉末と添加粉末との混合

物を12kOeの磁場中にて1.5t/cm²の圧力で成形した。

基本組成合金粉末の組成、添加粉末の組成および基本組成合金粉末に対する添加粉末の添加量を表1に示す。

添加粉末に用いた水素化物は、希土類金属のインゴットを1気圧の水素気流中に400℃にて3時間放置することにより作製した。

サンプルNo. 202~206、401、404および405では、基本組成合金粉末の粗粉碎粉と添加粉末の粗粉碎粉を混合した後、ジェットミルにより微粉碎した。

また、サンプルNo. 102~105および302~306では、それぞれジェットミルにより微粉碎された基本組成合金粉末と添加粉末とを混合した。基本組成合金粉末の平均粒径は4μm、添加粉末の平均粒径は2μm以下とした。

サンプルNo. 106に用いたDy金属は、微粉碎が困難なためアトマイズ法により作製され

た平均粒径20μmの粉末を用いた。

次いで、成形体を真空中で1075℃にて12時間焼結した後、急冷した。

得られた焼結体に、Ar雰囲気中で600℃にて1時間時効処理を施し、永久磁石サンプルとした。

磁石中の希土類金属元素Rの合計含有量を表1に示す。なお、基本組成合金粉末中のFeおよびBは、焼結後の磁石サンプル中にすべて含有されていた。

このようにして作製された永久磁石サンプルから、15×10×20mmの磁石片を切り出して測定用の永久磁石サンプルとし、残留磁束密度Br、保磁力iHcおよび(BH)maxを求めた。

また、各サンプルについて、結晶粒中央部におけるTb含有量Tb_cおよびDy含有量Dy_cと、結晶粒の結晶粒界近傍におけるTb含有量Tb_bおよびDy含有量Dy_bとをEPMAにより測定し、

$$(Tb_b + Dy_b) - (Tb_c + Dy_c)$$

を算出した。

測定は、サンプルを切断して前述した方法により行なった。なお、測定領域は一辺が200μmの正方形領域とした。

第1図に、サンプルNo. 202の断面のEPMA写真を示す。第1図の右側の写真はDyの含有量分布を表わしており、左側の写真はNdの含有量分布を表わしている。第1図では、各元素の含有量が高い領域ほど明るく写っている。第1図右側の写真から、Dyの含有量が結晶粒界近傍で高いことがわかり、左側の写真から、Ndの含有量が結晶粒中央部で高いことがわかる。なお、DyとNdの合計含有量の分布は、結晶粒内でほぼ一定であった。

また、定査型電子顕微鏡による観察の結果、上記各サンプルは平均粒径10~15μm程度の結晶粒を有していた。

さらに、各サンプルの酸素含有量をガス分析

装置により測定した。

また、サンプルNo. 401~405では、サンプルを5×10×25mmに加工し、抗折強度試験を行なった。

結果を表1に示す。

表 1

サンプル No.	基本組成合金粉末 (at.%)	添加粉末 (at.%)	R量 (at.%)	(Tb+Dy) -(Tb+Dy) (at.%)	酸素 含有量 (ppm)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	抗折強度 (kg/mm ²)
101 (比較)	12Nd-82Fe-6B	—	12.0	0	2000	5.1	0.2	0.1	—
102	12Nd-82Fe-6B	3TbH ₂	13.3	0.9	2000	14.1	11.2	47.1	—
103	12Nd-82Fe-6B	3DyH ₂	13.3	1.0	2100	14.1	10.5	46.8	—
104	12Nd-82Fe-6B	6DyH ₂	14.5	1.4	2100	12.8	17.6	39.5	—
105	12Nd-82Fe-6B	9DyH ₂	15.8	1.7	2100	12.1	20.0	35.8	—
106	12Nd-82Fe-6B	3Dy	13.3	0.9	2300	14.0	10.0	46.2	—
201 (比較)	13Nd-81Fe-6B	—	13.0	0	3000	7.8	0.6	0.7	—
202	13Nd-81Fe-6B	2DyH ₂	13.7	0.8	3100	13.7	12.7	45.0	—
203	13Nd-81Fe-6B	4DyH ₂	14.4	1.2	3200	13.0	17.5	41.5	—
204	13Nd-81Fe-6B	8DyH ₂	15.9	1.5	3300	12.0	20.9	35.1	—
205	13Nd-81Fe-6B	2DyH ₂ +2NdH ₂	14.5	0.7	3200	13.8	12.3	45.9	—
206	13Nd-81Fe-6B	2TbH ₂	13.8	0.7	3000	13.8	13.1	45.7	—
301 (比較)	12.5Nd-0.5Dy-81Fe-6B	—	13.0	0	3600	8.6	1.0	1.4	—
302 (比較)	12.5Nd-0.5Dy-81Fe-6B	0.2DyH ₂	13.1	0.1	3700	12.7	7.8	25.3	—
303	12.5Nd-0.5Dy-81Fe-6B	1DyH ₂	13.4	0.5	3600	13.5	11.4	42.1	—
304	12.5Nd-0.5Dy-81Fe-6B	2DyH ₂	13.8	0.8	3500	13.4	13.3	42.7	—
305	12.5Nd-0.5Dy-81Fe-6B	1DyH ₂ +1Dy ₂ O ₃	13.7	0.6	4900	13.1	12.0	41.2	—
306 (比較)	12.5Nd-0.5Dy-81Fe-6B	2.3Dy ₂ O ₃	13.8	0.4	8100	8.2	1.4	1.7	—
401	14Nd-80Fe-6B	2DyH ₂	14.7	0.8	2300	13.3	12.4	42.8	30
402 (比較)	13Nd-0.8Dy-80Fe-6B	—	13.8	0	2300	13.3	12.4	42.6	16
403 (比較)	14Nd-0.7Dy-79Fe-6B	—	14.7	0	2300	12.8	12.0	39.3	25
404	14Nd-80Fe-6B	1.2Dy ₂ O ₃	14.3	0.2	3800	13.0	12.2	40.1	19
405 (比較)	14Nd-80Fe-6B	2.3Dy ₂ O ₃	14.7	0.4	9300	12.6	12.4	38.2	17

以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

すなわち、(Tb + Dy) - (Tb + Dy) が 0.2% 以上であり、かつ酸素含有量が 5000 ppm 以下である本発明のサンプルでは、高い iHc と高い Br の両方が得られている。

また、基本組成合金粉末の組成が同じで添加粉末の組成が異なるサンプルを比較すると、添加粉末として水素化物を用いた No. 304 は、水素化物および酸化物を用いた No. 305 および酸化物だけを用いた No. 306 に比べ Br および iHc が高い。

さらに、No. 401 は、磁気特性がほぼ同等の No. 402 より抗折強度が約 2 倍と高く、また、磁石中の R 含有量はほぼ同等だが添加粉末を用いていない No. 403 と比べ、磁気特性が高く、強度も高い。

< 発明の効果 >

本発明によれば、Dy や Tb を所定の割合で結晶粒界近傍に偏在させ、かつ酸素含有量を所定範囲内に抑えることにより、保磁力および残留磁束密度が共に著しく高く、さらに機械的強度も高い R-Fe-B 系永久磁石が実現する。

そして、本発明の製造方法では、Dy や Tb を金属状態、あるいは水素化物や酸化物等の化合物として添加粉末に含有させ、この添加粉末を基本組成合金粉末と混合して焼結することにより、上記したような Dy や Tb の偏在状態を容易に実現することができる。

特に、水素化物や金属状態の Dy や Tb を用いた場合、磁石の酸素含有量を所定の範囲内に抑えることが極めて容易となる。

さらに、水素化物は粉砕が容易なため、微粉砕して基本組成合金粉末と混合することができる。このため、添加粉末の分散が良好となり、Dy や Tb の偏在状態を正確かつ容易に実

現することができる。

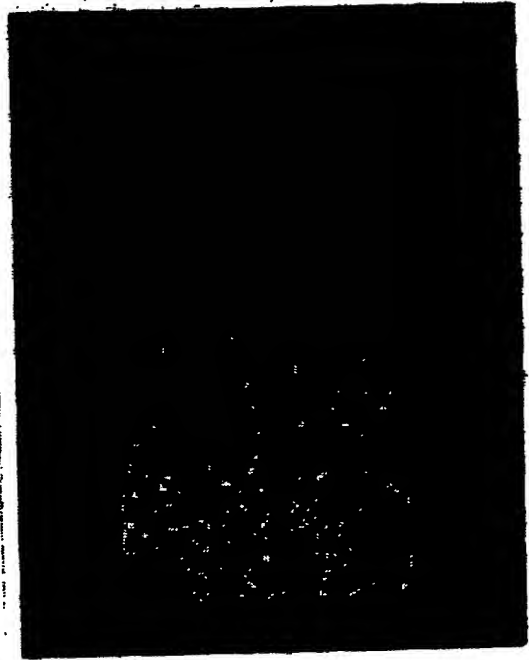
また、水素化物は耐酸化性が良好なため、取り扱いが容易である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、金属組織を表わす図面代用写真であって、本発明の永久磁石の断面の電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) 写真である。

特許出願人 ティーディーケイ株式会社
代理人 弁理士 石井 陽一
同 弁理士 増田 達哉

FIG. 1



Dy含有量分布

Nd含有量分布